

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-235111

(43)Date of publication of application : 09.09.1997

(51)Int.Cl. C01B 31/02
D01F 9/22
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 08-136338

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 30.05.1996

(72)Inventor : IWASAKI NAOKI
TSUKAMOTO JUN
ONO KEIZO
INOUE GAKUJI

(30)Priority

Priority number : 07135124
07344125

Priority date : 01.06.1995
28.12.1995

Priority country : JP
JP

(54) CARBON SUBSTANCE, ELECTRODE AND SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high efficient battery by using a carbon substance as an electrode.

SOLUTION: This carbon substance is one that a distanced (002) between layers obtaining by a diffraction peak arising from (002) face among X ray diffraction patterns is more than 0.345nm and less than 0.36nm and a weight ratio Ps of carbon having a laminated structure is more than 0.54 and less than 0.85, and the ratio of the whole nitrogen atom for the whole carbon atom in the carbon substance is more than 0.005 and less than 0.055.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-235111

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 B
D 0 1 F 9/22			D 0 1 F 9/22	
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	D
4/58			4/58	
10/40			10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)				

(21)出願番号	特願平8-136338	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22)出願日	平成8年(1996)5月30日	(72)発明者	岩崎 直樹 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 式会社滋賀事業場内
(31)優先権主張番号	特願平7-135124	(72)発明者	塚本 遵 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株 式会社滋賀事業場内
(32)優先日	平7(1995)6月1日	(72)発明者	小野 恵三 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東 レ株式会社愛媛工場内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平7-344125		
(32)優先日	平7(1995)12月28日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素体、電極およびそれを用いた二次電池

(57)【要約】

【課題】本発明による炭素体を電極とした用いることによって高性能電池が可能になる。

【解決手段】X線回折スペクトルのうち(002)面由来の回折ピークより求められる層間距離d(002)が0.345nm以上、0.365nm以下、積層構造をとる炭素の重量比P_sが0.54以上、0.85未満である炭素体であり、かつ該炭素体における全炭素原子に対する全窒素原子比が0.005以上、0.055以下であることを特徴とする炭素体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線回折スペクトルのうち(002)面由来の回折ピークより求められる層間距離 d (002)が0.345nm以上、0.365nm以下、積層構造をとる炭素の重量比 P_s が0.54以上、0.85未満である炭素体であり、かつ該炭素体における全炭素原子に対する全窒素原子比が0.005以上、0.055以下であることを特徴とする炭素体。

【請求項2】 該層間距離 d (002)が0.353nm以上、0.365nm以下であることを特徴とする請求項1記載の炭素体。

【請求項3】 X線回折スペクトルのうち(002)面由来の回折ピークより求められる、結晶子の厚み(L_c)が1.0nm以上、2.0nm以下であることを特徴とする請求項1または2記載の炭素体。

【請求項4】 該結晶子の厚み(L_c)が1.2nm以上2.0nm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の炭素体。

【請求項5】 少なくともアクリロニトリルと、スチレン類および／またはマレイミド類とを重合成分とする共重合体を焼成してなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の炭素体。

【請求項6】 該炭素体が炭素繊維であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の炭素体。

【請求項7】 該炭素繊維が短繊維であることを特徴とする請求項6記載の炭素体。

【請求項8】 該炭素繊維の平均長さが100 μ mであることを特徴とする請求項7記載の炭素体。

【請求項9】 請求項1～8に記載の炭素体を用いてなることを特徴とする電池用電極。

【請求項10】 導電材を用いてなることを特徴とする請求項9記載の電池用電極。

【請求項11】 請求項10記載の電極を用いたことを特徴とする二次電池。

【請求項12】 少なくともアクリロニトリルと、スチレン類および／またはマレイミド類とを重合成分とする共重合体を焼成してなることを特徴とする電池用電極。

【請求項13】 請求項12に記載の電極を用いてなることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非晶性炭素体、特に非晶性炭素繊維から構成される電極、および該電極を用いた二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、ビデオカメラやノート型パソコンなどのポータブル機器の普及に伴い、小型高容量の二次電池に対する需要が高まっている。しかし、現在使用されているニッケル-カドミウム電池は、電池電圧が約1.2Vと低く、エネルギー密度の向上は困難である。

そのため、負極に最も卑な金属であるリチウム金属を使用して、高エネルギー二次電池の検討が行われてきた。

【0003】ところが、リチウム金属を負極に使用する二次電池は、充放電の繰り返しに伴ってリチウムが離脱することや、短絡を起こして発火する危険性がある等の問題をかかえており実用化には至っていない。また、活性の高い金属リチウムを使用するので、本質的に危険性が高い。

【0004】近年、このような安全性の問題を解決し、かつリチウム電極特有の高エネルギーが可能なものとして、各種炭素体を負極活物質に用いたリチウムイオン二次電池が開発されている。この方法では、充電時、炭素体が、リチウムイオンをドーピングされ、金属リチウムと同電位になるので、金属リチウムの代わりに負極活物質として使用することができることを利用したものである。また、放電時には、リチウムイオンが負極から脱ドーピングされて、もとの炭素体に戻る。このような、炭素体を負極として用いた場合には、デンドライト生成の問題もなく、また金属リチウムも存在しないため、安全性にも優れているという特長がある。このためリチウムイオン二次電池は、現在、携帯機器用二次電池として急速に市場をのばしている。

【0005】上記炭素体へのリチウムイオンのドーピングを利用した電極を利用した二次電池としては、特開昭57-208079号公報、特開昭58-93176号公報、特開昭58-192266号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭62-122066号公報等が公知である。また、炭素体を熱処理する方法としては特開平4-79170号公報、特開平6-163033号等公知である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記炭素体を利用した電極では、リチウム金属の場合と比べ、重量当たりのドーピングされるイオン量が少ないので、充放電容量がリチウム金属の場合と比べまだ低いという問題がある。また、一般に炭素体は初期サイクル時に不可逆容量(充電容量-放電容量)が生じ、不可逆容量は非晶性炭素ほど多い。この不可逆容量を償うため電池内に正極剤を過分に充填しなければならず、結果的に電池容量低下の原因となる。ドーピングされるイオン量が多く、不可逆容量の少ない高容量電池を実現するためには、炭素体の内部構造および表面構造を最適化する必要がある。

【0007】本発明は、放電容量が大きく、かつ繰り返し充放電特性の高い二次電池および、およびそれに適する電極体および炭素体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を解決するために以下の構成を有するものである。

【0009】「(1) X線回折スペクトルのうち(002)面由来の回折ピークより求められる層間距離 d (0

3

02)が0.345nm以上、0.365nm以下、積層構造をとる炭素の重量比 P_s が0.54以上、0.85未満である炭素体であり、かつ該炭素体における全炭素原子に対する全窒素原子比が0.005以上、0.055以下であることを特徴とする炭素体。

【0010】(2)上記(1)の炭素体を用いてなることを特徴とする電池用電極。

【0011】(3)上記(2)の電極を用いてなることを特徴とする二次電池。」

(4)少なくともアクリロニトリルと、スチレン類および/またはマレイミド類とを重合成分とする共重合体を焼成してなることを特徴とする電池用電極。

【0012】本発明者らは高性能炭素体について鋭意検討した結果、特定の範囲の炭素構造を有する炭素体が高容量、かつ高繰返し充放電特性を有する電極材として優れていることを見出した。すなわち結晶格子面間隔が大きい構造を有し、窒素原子を含む炭素体が、電極活物質として優れていることを見出すに至った。

【0013】具体的には、本発明者らは、炭素構造と負極性能との関係について鋭意検討した結果、その層間距 $\times 20$

$$\text{偏光因子} = (1 + \cos^2 2\theta' \cos^2 2\theta) / (1 + \cos^2 2\theta') \quad \text{式1}$$

θ' : モノクロメータの反射結晶面のBragg角

$$\text{吸収因子} = K[(1 - 1/\alpha)(1 - e^{-2\mu t \csc \theta}) + 2t \cos \theta / A * e^{-2\mu t \csc \theta}] \quad \text{式2}$$

但し $K = AZ/2\mu$: $\alpha = 2\mu A \csc 2\theta$

μ : 試料の線吸収係数

【化1】

A: X線が試料に当たる幅

Z: X線が試料に当たる高さ

※

$$\text{原子散乱因子} = \sum_{i=1}^4 a_i \exp[-b_i \sin^2 \theta / \lambda^2] + c$$

式3

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

式4

また結晶子の厚み(Lc)は、(002)回折線幅から下記のScherrerの式(式5)を用いて求めることができ★

$$L_c(002) = K\lambda / \beta_0 \cos \theta_B$$

式5

ただし、Lc(002) : 炭素結晶子の(002)面に垂直な方向の平均の大きさ、K : 0.9、 λ : X線の波長

(CuK α 線の場合、0.154nm)、 $\beta_0 = (\beta_E^2 - \beta_I^2)^{1/2}$ 、 β_E : 見掛けの半値幅(測定値)、 β_I : 補正值、 θ_B : ブラッグ角である。 P_s は補正されたX線スペクトルとパターン関数を用いて求めることができる(白石稔、真田雄三、日本化学会誌P154、(1976))。

【0018】一般に炭素体のd、Lc、 P_s の値は充電時と放電終了時とは異なるが、本発明でいうd、Lc、 P_s は、充電前、または放電終了時の値である。また、粉碎前の炭素長繊維の状態で測定した場合と粉碎を施した粉末状炭素繊維とは、d、Lc、 P_s の値は若干異なるが、本発明でいうd、Lc、 P_s とは、いずれも粉末状炭素繊維のX線回折結果から求められる値である。

【0019】本発明の炭素体には窒素原子が含まれる。

4

*離d(002)が0.345nm以上、0.365nm以下、より好ましくは0.353nm以上、0.365nm以下であり、かつ、全炭素原子に対する全窒素原子比が0.005以上0.055以下である炭素体が良好な電極特性を示すことを見出すに至った。

【0014】また、かかる炭素体において、その炭素体の結晶子の大きさ(Lc)が1.0nm以上、2.0nm以下である炭素体が電池電極特性の点でより好ましく、さらに好ましくは結晶子の大きさ(Lc)が1.2nm以上、2.0nm以下である炭素体が好ましく用いられる。また、表面付近における炭素原子に対する酸素原子の割合が6%以下であることが好ましい。

【0015】本発明でいう層間距離d(002)は式1、2、3で求められる偏光因子、吸収因子、原子散乱因子の影響に対する補正を施した補正X線強度からバックグラウンドを差し引き、ピーク強度の1/2以上の強度データを2次曲線で近似し(002)反射角を求め、ブラッグの式(式4)より層間距離を求めた値をいう。

【0016】

★

【0017】

炭素体構造中に窒素を含むことによって、結晶化(グラフait化)を抑制することができ、適度な炭素構造をとることによって放電容量が高くなる。窒素量は全炭素量に対し0.005以上、0.055以下であり、好ましくは0.020以上、0.040以下である。本発明にいう、全窒素原子比は元素分析から求められる。

【0020】さらに、前述の通り炭素体の表面付近における炭素原子に対する酸素原子の割合が6%以下であることが好ましく、より好ましくは3%以下である。さらには、酸素原子の割合とともに、表面付近における炭素原子に対する窒素原子の割合が3%以下である非晶性炭素体を用いることによって、特に初期サイクル時の不可逆容量の低減を図ることができ好ましい。初期サイクル時の不可逆容量低減の大きさを表す指標としては、不可逆容量の値そのものだけでなく、充電放電効率(=放電容量/充電容量)があり、当然ながら、電極活物質としては不可逆容量はできるだけ低く、充電放電効率は1

に近いものが望ましい。本発明における不可逆容量の低減の原因は、表面付近の酸素原子および、または窒素原子が減少することによって充電時の副反応が抑えられたためと考えられる。表面付近の酸素原子および、または窒素原子を減らす方法はいくつかあるが一つの方法として適度な温度で熱処理することが挙げられる。熱処理によって表面付近の酸素原子および/または窒素原子が減るばかりでなく、炭素内部構造の変化も生じ、全体として、不可逆容量が減少していると考えられる。

【0021】また、表面付近における酸素原子の割合は、X線光電子分光法によって求めることができる。より具体的には、X線源として例えばマグネシウムのK α 線を試料に照射し、試料表面から出た光電子をアナライザーでエネルギー分割して検出する。物質中の束縛電子の結合エネルギーがスペクトルとして得られ、原子軌道のエネルギー値から表面付近の構成元素に関する情報が得られる。

【0022】本発明における炭素体を作成するための原材料としては、特に限定されないが、一般に有機物を焼成したものが用いられる。具体的には、ポリアクリロニトリル(PAN)から得られるPAN系炭素体、石炭もしくは石油などのピッチから得られるピッチ系炭素体、セルロースから得られるセルロース系炭素体、低分子量有機物から得られる気相成長炭素体などが挙げられるが、そのほかに、ポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコールなどを焼成して得られる炭素体でも構わない。PAN系炭素体を製造する方法としては、特公昭37-4405号公報、特公昭44-21175号公報、特公昭47-24185号公報、特公昭51-6244号公報、その他数多くの公知の方法が挙げられる。これらの方法において、PAN系重合体を大気中150~300℃で仮焼成した後、不活性気体雰囲気中900~2000℃、到達温度での保持時間として、およそ5分程度で焼成することにより、炭素体を得られる。ここでの不活性気体とは例示した焼成温度において炭素体と反応しない気体であり、窒素、アルゴン、またはそれらの混合気体などが例として挙げられる。しかしながら、上記の方法で得られたままの炭素体では、電極性能として不十分であり、出発素材として適切な材料を選択したり、あるいは、熱処理などにより、高性能化することにより、本発明の炭素体を得ることができる。

【0023】まず、炭素体を熱処理する好ましい方法としては、次の方法が挙げられる。まず、粉末状の炭素繊維を用いる場合は、炭素繊維を粉砕することによって、粉末状の炭素繊維を得る。次いで、熱処理は、粉砕工程の前に施しても良いが、より好ましくは粉砕化後に該炭素繊維粉末を熱処理することによって本発明の炭素体が作製される。熱処理の方法としては、減圧下、および/またはアルゴンガス、窒素ガスなどの不活性雰囲気で行

われる。熱処理温度は好ましくは700℃以上、1600℃以下、さらに好ましくは1000℃以上、1400℃以下で行われる。熱処理温度が700℃以下では熱処理効果は少なく、一方、1600℃を越える温度では結晶性が高くなるため、放電容量の低下が激しい。熱処理時間は、熱処理温度によっても異なるが、所定の熱処理温度到達後、1分以上、50時間以下、好ましくは30分以上、8時間以下である。熱処理雰囲気は熱処理中に炭素体を劣化させなければ、いずれでも良いが、減圧下、および/または窒素、アルゴン雰囲気などの不活性雰囲気が好ましく用いられる。

【0024】又、本発明の炭素体とするための出発原料として、次のものが好ましく用いられる。即ち、本発明においては、アクリロニトリルとの共重合体、たとえばスチレン類および/またはマレイミド類とを、少なくとも重合成分として含む組成物を共重合させた重合体を原料とし、これを焼成することによって得られた材料によっても、上記の構造を有する非晶性炭素体を製造することができる。また、通常PAN系炭素繊維に用いられるイタコン酸も共重合組成物の一つとして用いることができる。

【0025】共重合させるスチレン類としては、スチレン、あるいはビニル基水素やフェニル基水素が置換されたスチレン誘導体、あるいはフェニル基のかわりに複素環式あるいは多環式化合物がビニル基に結合した化合物などが挙げられる。より具体的には、 α 、あるいは β -メチルスチレン、メトキシスチレン、フェニルスチレン、あるいはクロロスチレンなど、あるいは、o、m、あるいはp-メチルスチレン、メトキシスチレン、ビニルスチレン、メチルシリルスチレン、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、シアノスチレン、ニトロスチレン、アミノスチレン、カルボキシスチレン、あるいはスルホキシスチレン、スチレンスルホン酸ソーダなど、あるいは、ビニルピリジン、チオフェン、ピロリドン、ナフタレン、アントラセン、ビフェニル等が代表的なものとして挙げられる。また、さらにマレイミド類を共重合させる場合の例としては、マレイミド、あるいはN-メチルマレイミド、エチルマレイミド、フェニルマレイミド、ベンジルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、ヒドロキシエチルマレイミド、クロロフェニルマレイミド、あるいはビニルフェニルマレイミド、あるいはN、N-フェニルビスマレイミド等が代表的なものとして挙げられ、また、これらのマレイミド類の加水分解により生じるマレイン酸、無水マレイン酸などもこれらのマレイミド類の中に挙げることができる。

【0026】これらのスチレン類および/またはマレイミド類は、アクリロニトリルとの共重合において、その重合方法や共重合組成は特に限定されるものではない。

【0027】また本発明において、炭素体に窒素原子を含有させる具体的な手段は特に限定されないが、例え

ば、PANやポリアミドといった窒素含有高分子体からなる炭素体ではその焼成条件を選択することにより、焼成前の原料に含まれる窒素原子を炭素体構造中に取り込むことができる。また、出発原料に窒素原子を含まない石油ピッチや、その他の有機化合物からなる炭素体ではそれらに窒素原子を有する官能基例えばニトロ基や、アミノ基を導入した後、あるいはそのような官能基を含む物質と混合して、焼成することにより窒素含有炭素体を得ることができる。

【0028】これらの中で、炭素体が用いられる電極および電池の特性に応じて、その特性を満たす炭素体が適宜選択される。上記炭素体の中で、アルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池の負極に使用する場合には、PAN系炭素体、ピッチ系炭素体、気相成長炭素体が好ましい。特に、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのドーピングが良好であるという点で、PAN系炭素体が好ましく用いられる。

【0029】本発明における炭素体の形態としては、粉末状、繊維状、あるいは繊維状炭素体を細かく裁断あるいは破碎した短繊維など、特に限定されるものではない。

【0030】本発明では炭素体として炭素繊維が好ましく用いられ、より好ましくは、これらの炭素繊維を粉末化した短繊維状炭素体を使用される。このような炭素体としては、平均長さが100 μ m未満、より好ましくは50 μ m以下、さらに好ましくは30 μ m以下が用いられる。また、下限としては繊維直径に対する繊維長さの比率（アスペクト比）が1以上が好ましい。100 μ m未満にすると、スラリー化してシート状の電極を形成する場合に塗工性が悪くなり、また電極とした場合には正負極間の短絡が発生しやすくなるという欠点がある。アスペクト比が1以下になると粉末化の際に、繊維方向に開裂して活性な炭素面が露出するため、サイクル特性が悪くなる。

【0031】繊維の平均長は、例えば、SEM等の顕微鏡観察によって、20個以上の炭素体の繊維方向の長さを測定することにより、求められる。炭素繊維を100 μ m未満に切断または粉碎するには、種々の微粉砕機を使用することができる。

【0032】本発明に用いられる炭素繊維の直径は、それぞれの形態を採り易いように決められるべきであるが、好ましくは1~1000 μ mの直径の炭素繊維が用いられ、1~20 μ mがさらに好ましい。また、異なった直径の炭素繊維を数種類用いることも好ましいものである。

【0033】本発明の炭素体を負極として用いた場合には、集電効果を高めるために金属を集電体として用いることが可能である。この金属集電体としては、箔状、繊維状、メッシュ状などくに限定されるものではないが、例えば、箔状の金属集電体を用いる場合、金属箔上にスラリーを塗布することによってシート状電極が作製さ

れる。シート状電極には集電効果をさらに高めるため、導電剤として、好ましくは炭素粉末、金属粉末、より好ましくはアセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの導電性粉末を該炭素体からなる電極内に添加することも用いられる。

【0034】本発明の、炭素体から構成される電極は、各種電池の電極として利用可能であり、負極、正極のいずれにも用いられるが、酸化還元電位が低いという点で負極に用いられることが好ましい。一次電池、二次電池など、どのような電池に利用されるかは特に限定されるものではないが、二次電池の負極に好ましく用いられる。特に好ましい二次電池としては、過塩素酸リチウム、碲フッ化リチウム、6フッ化リン・リチウム、6フッ化リチウムのようにアルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池を挙げることができる。

【0035】本発明の炭素体を負極として用いた場合、正極活物質としては、人造あるいは天然の黒鉛粉末、金属酸化物などの無機化合物、有機高分子化合物などが用いられる。この場合、金属酸化物などの無機化合物を正極として用いる場合は、カチオンのドーブと脱ドーブを利用して充放電反応が生じる。有機高分子化合物の際には、アニオンのドーブと脱ドーブにより充放電反応が生じる。このように、物質により様々な充放電反応様式を採るものであり、これらは必要とされる電池の正極特性に応じて適宜選択されるものである。具体的には、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの共役系高分子、ジスルフィド結合を有する架橋高分子、塩化チオニルなど、通常の二次電池において用いられる正極を挙げることができる。これらの中で、リチウム塩を含む非水電解液を用いた二次電池の場合には、コバルト、マンガン、ニッケル、モリブデン、バナジウム、クロム、鉄、銅、チタンなどの遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンが好ましく用いられる。

【0036】本発明の電極を用いた二次電池の電解液としては、特に限定されることなく従来の電解液が用いられ、例えば酸あるいはアルカリ水溶液、または非水溶媒などが挙げられる。この中で、上述のアルカリ金属塩を含む非水電解液からなる二次電池の電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、ギ酸メチル、スルホラン、オキサゾリドン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートや、これらの誘導体や混合物などが好ましく用いられ

【0037】電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが好ましく用いられる。本発明の電極を用いた二次電池の用途としては、軽量かつ高容量で高エネルギー密度の特徴を利用して、ビデオカメラ、パソコン、ワープロ、ラジカセ、携帯電話などの携帯用小型電子機器に広く利用可能である。

【0038】

【実施例】本発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0039】実施例1

炭素繊維（東レ（株）製“トレカ”T300）を粉砕機を用いて粉末化し、平均長さは $30\mu\text{m}$ の粉末状炭素繊維を得た。次に、該粉末状炭素繊維を、減圧下で4時間、 1300°C で熱処理した。X線回折（カウンター法）結果から求めた層間距離（ d ）、積層構造をとる炭素の重量比（ P_s ）、結晶子厚み（ L_c ）は、それぞれ 0.352nm 、 0.83 、 1.7nm であった。該炭素体における全炭素原子に対する全窒素原子比（ N/C ）は 0.022 であった。また該炭素体の表面付近の酸素成分、窒素成分を、X線電子分光法によって求めた。ここでは、X線源としてマグネシウムの $K\alpha$ 線を用いた。該炭素体の表面付近の炭素原子に対する酸素原子、窒素原子の割合は、それぞれ 3% 、 1% であった。

【0040】次に上記粉末状炭素繊維を負極活物質として用い、導電剤としてアセチレンブラック、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを使用した。負極活物質：導電剤：結着剤の重量比率を $80:5:15$ からなる負極合剤にN-メチルピロリドンを加えて混練してスラリー化した後、該スラリーを銅箔上に塗付することによって負極電極を作製した。電解液は6フッ化リンリチウムを含むプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート混合溶液（1モル濃度）、対極および参照極には金属リチウム箔を用い、3極式セルで評価した。放電容量は、炭素体重量当たりの電流密度 307mA/g の定電流で、 $0\text{V}(\text{vs. Li}^+/\text{Li})$ まで充電した後、 61.5mA/g の定電流で $1.5\text{V}(\text{vs. Li}^+/\text{Li})$ まで放電した時の容量とした。該炭素繊維電極の放電容量は、 345mAh/g 、初回充放電における不可逆容量は 99mAh/g であった。この時の充電放電効率は 0.78 であった。

【0041】実施例2

炭素繊維（東レ（株）製“トレカ”T300）を粉砕機を用いて粉末化し、平均長さは $30\mu\text{m}$ の粉末状炭素繊維を得た。次に、該粉末状炭素繊維を、窒素下で4時間、 1200°C で熱処理した。該炭素体のX線回折（カウンター法）結果から求めたところ $d=0.352\text{nm}$ 、 $P_s=0.84$ 、 $L_c=1.8\text{nm}$ であり $N/C=$

0.025 であった。また該炭素体の表面付近の炭素原子に対する酸素原子、窒素原子の割合は、それぞれ 3% 、 1% であった。該炭素繊維電極の放電容量は、 330mAh/g 、初回充放電における不可逆容量は 90mAh/g であった。この時の充電放電効率は 0.79 であった。

【0042】実施例3

炭素繊維粉末の熱処理を 1600°C で行なった以外は実施例2と全く同様の方法で、炭素繊維粉末の電極性能を評価した。また、 $d=0.350\text{nm}$ 、 $P_s=0.84$ 、 $L_c=2.3\text{nm}$ 、 $N/C=0.020$ であった。該炭素体の表面付近の炭素原子に対する酸素原子、窒素原子の割合は、それぞれ 2% 、 1% であった。この場合には放電容量は、 200mAh/g 、初回充放電における不可逆容量は 40mAh/g であった。この時の充電放電効率は 0.83 と高いが、放電容量の低下も見られた。

【0043】比較例1

炭素繊維粉末の熱処理を行わなかった以外は実施例1～3と全く同様の方法で、炭素繊維粉末の電極性能を評価した。 $d=0.352$ 、 $P_s=0.81$ 、 $L_c=1.5\text{nm}$ 、 $N/C=0.062$ であった。また該炭素体の表面付近の炭素原子に対する酸素原子、窒素原子の割合は、それぞれ 12% 、 3% であった。この場合には放電容量は、 400mAh/g 、初回充放電における不可逆容量は 220mAh/g であった。この時の充電放電効率は 0.66 であった。

【0044】実施例4

アクリロニトリル 89.7 モル%、スチレン 10 モル%およびイタコン酸 0.3 モル%よりなる重合体をジメチルスルホキシド中、窒素ガス雰囲気下、アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として、 $65\sim 75^\circ\text{C}$ で 12 時間反応させることによりジメチルスルホキシド溶液として得た。この重合溶液を水中に再沈澱させ、重合体を分離し、これを 90°C 5時間で乾燥処理を行うことにより乾燥重合体を作製した。得られた重合体をボールミルにて粉砕処理することにより、平均粒径 $30\mu\text{m}$ の粉体として、さらに空気中で $180^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ で耐炭化処理した。続いて窒素雰囲気下で 1400°C まで昇温しながら5分間焼成することにより平均粒径 $10\mu\text{m}$ の炭素粉体を作製した。該炭素体は $d=0.355\text{nm}$ 、 $P_s=0.62$ 、 $L_c=1.5\text{nm}$ 、 $N/C=0.030$ であった。該炭素体の表面付近の炭素原子に対する酸素原子、窒素原子の割合は、それぞれ 12% 、 3% であった。電解液として四フッ化ホウ素リチウム 1M 濃度のエチレンカーボネートを用いた以外は実施例1と同様にして電極評価を行った。この場合には放電容量は、 400mAh/g 、初回充放電における不可逆容量は 160mAh/g であった。この時の充電放電効率は 0.71 であった。

【0045】実施例5

アクリロニトリル 94.7 モル%、ビニルナフタレン 5

モル%およびイタコン酸0.3モル%よりなる重合体をジメチルスルホキシド中、窒素ガス雰囲気下、アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として、65℃で20時間反応させることによりジメチルスルホキシド溶液として得た。得られた重合溶液を、ジメチルスルホキシド/水=1:1の混合溶液中で湿式紡糸した後、10倍に延伸させることにより得られたアクリル繊維を空气中無緊張下で200~250℃で耐炎化し、続いて窒素中無緊張下で1100℃まで昇温しながら5分間焼成することにより、炭素繊維を作製した。この炭素繊維をボールミルを用いて粉碎し、該粉末状炭素繊維を用いて電極を作製した。評価は実施例4と同じ方法で行った。d(002)=0.351nm、Ps=0.70、Lc=1.40nm、N/C=0.045であった。該炭素体の表面付近の炭素原子に対する酸素原子、窒素原子の割合は、それぞれ14%、3%であった。放電容量は430mAh/g、初回充放電における不可逆容量は170mAh/gであった。この時の充電放電効率は0.72であった。

【0046】実施例6

アクリロニトリル91.5モル%、スチレン5モル%、N-フェニルマレイミド2モル%およびイタコン酸1.5モル%よりなる重合体をジメチルスルホキシド中、窒素ガス雰囲気下、アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として、64~74℃で15時間反応させることによりジメチルスルホキシド溶液として得た。得られた重合溶液を、ジメチルスルホキシド/水=1:3の混合溶液に乾湿式紡糸した後5倍に延伸させることにより得られたアクリル繊維を作製した後、緊張下で180~250℃で耐炎化処理し、続いて、窒素中緊張下で1300℃まで昇温しながら5分間焼成することにより、炭素繊維を作製した。該炭素繊維を粉碎機を用いて粉末化し、平均長さは40μmの粉末状炭素繊維を得た。d=0.355nm、Ps=0.72、Lc=1.4nm、N/C=0.046であった。該炭素体の表面付近の炭素原子に対する酸素原子、窒素原子の割合は、それぞれ13%、3%であった。また、この粉末状炭素繊維を用いて実施例1と同様の方法で電極を作製し、電極性能評価を行った。放電容量は400mAh/g、初回充放電における不可逆容量は160mAh/gであった。この時の充電放電効率は0.71であった。

【0047】実施例7

実施例6記載の粉末状炭素繊維を減圧下、1000℃で3時間熱処理を行った。d=0.355nm、Ps=0.76、Lc=1.4nm、N/C=0.040であった。該粉末状炭素体の表面付近の炭素原子に対する酸素原子、窒素原子の割合は、それぞれ2%、2%であった。また、この粉末状炭素繊維を用いて実施例1と同様の方法で電極を作製し、電極性能評価を行った。この時の放電容量は、390mAh/g、初回充放電における不可逆容量は130mAh/gであった。この時の充電放電効率は0.7

5であった。

【0048】実施例8

炭素繊維粉末の熱処理を1200℃で行った以外は実施例7と全く同様な方法で、炭素繊維粉末の電極性能を評価した。d=0.354nm、Ps=0.77、Lc=1.6nm、N/C=0.035であった。該炭素体の表面付近の炭素原子に対する酸素原子、窒素原子の割合は、それぞれ3%、1%であった。この場合には放電容量は330mAh/g、初回充放電における不可逆容量は75mAh/gであった。この時の充電放電効率は0.81であった。

【0049】実施例9

市販の炭酸リチウム(Li₂CO₃)と塩基性炭酸コバルト(2CoCO₃・3Co(OH)₂)を、モル比でLi/Co=1/1となるように秤量、ボールミルにて混合後、900℃で20時間熱処理してLiCoO₂を得た。これをボールミルにて粉碎し、導電材としてアセチレンブラック、結着材としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)、溶媒としてN-メチルピロリドンを用い、重量比でLiCoO₂/アセチレンブラック/PVdF=91/4/5となるように混合し正極スラリーを調製し、このスラリーをアルミ箔上に塗布、乾燥、プレスして正極を得た。

【0050】炭素繊維(東レ(株)製“トレカT300”)を粉碎機を用いて粉末化した後、1400℃、減圧下で4時間熱処理した粉末状炭素繊維を用い、実施例1と同様な方法で負極電極を作製した。該炭素体はd=0.352nm、Ps=0.83、Lc=1.8nm、N/C=0.020、表面付近の炭素原子に対する酸素原子、窒素原子の割合は、それぞれ2%、1%であった。該負極を多孔質ポリプロピレンフィルム(セルガード#2500、ダイセル化学製)のセパレーターを介して、上記にて作成した正極とを重ね合わせて、単3型二次電池を作製した。電解液には、1モル濃度の6フッ化リンリチウムを含むプロピレンカーボネートとジメチルカーボネート混合溶液を用いて、上記にて作製した二次電池の充電評価を行った。充電は400mAの定電流で、4.3Vまで行い、放電は80mAで2.75Vまで行った。この時の該二次電池の放電容量は、470mAhであり、この電池に使用された粉末状炭素繊維の重量当たりの放電容量は、310mAh/g、初回充放電における不可逆容量は80mAh/gであった。この時の負極の充電放電効率は0.79であった。

【0051】比較例2

粉末状炭素繊維に熱処理を施さなかった以外は実施例9と全く同一の条件で単3型二次電池を作製し、電池性能を評価した。該炭素体はd=0.352、Ps=0.81、Lc=1.5nm、N/C=0.062であり、表面付近の炭素原子に対する酸素原子、窒素原子の割合は、それぞれ12%、3%であった。該二次電池の放電容量は、440mAhであり、この電池に使用された粉末状炭

素繊維の重量当たりの放電容量は、300mAh/g、初回充放電における不可逆容量は190mAh/gであった。この時の負極の充電放電効率 η は0.61であった。

【0052】

【発明の効果】本発明による炭素体を電極とした用いることによって高性能電池が可能になる。

フロントページの続き

(72)発明者 井上 岳治

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内